

2009-02-28

Mesoporous Carbon for High Power Supercapacitors

Bin XU

Lu PENG

Guo-qing WANG

Gao-ping CAO

Feng WU

Yu-sheng YANG

Recommended Citation

Bin XU, Lu PENG, Guo-qing WANG, Gao-ping CAO, Feng WU, Yu-sheng YANG. Mesoporous Carbon for High Power Supercapacitors[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(1): 9-12.

DOI: 10.61558/2993-074X.1944

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss1/3>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2009)01-0009-04

高功率超级电容器用介孔炭电极材料

徐斌^{1,2*}, 彭璐², 王国庆², 曹高萍¹, 吴锋², 杨裕生¹

(1. 防化研究院, 北京 100083;

2. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081)

摘要: 以纳米 CaCO_3 为模板、蔗糖为前驱体制备超级电容器用介孔炭电极材料。材料的结构由氮吸附、TEM 表征, 借助恒流充放电、循环伏安和交流阻抗评价了其在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液中的电化学电容性能。结果表明, 蔗糖基介孔炭的比表面积 $606 \text{ m}^2/\text{g}$ 富含 $10 \sim 30 \text{ nm}$ 的介孔, 恒流放电法测得介孔炭在电流密度 $50 \text{ mA}/\text{g}$ 下的比电容为 $125 \text{ F}/\text{g}$ 大电流倍率性能特别突出。电流密度增大到 $20\,000 \text{ mA}/\text{g}$ 比电容还保持有 $88 \text{ F}/\text{g}$ 远高于进口电容炭, 该介孔炭是一种很有前景的高功率超级电容器炭电极材料。

关键词: 超级电容器; 介孔炭; 倍率性能

中图分类号: TM 152

文献标识码: A

超级电容器具有功率密度高、循环寿命长、低温性能好等特点, 在电动汽车、不间断电源 (UPS)、航空航天、高功率武器等领域有广阔应用前景^[1]。炭电极材料是超级电容器的核心。在各种多孔炭材料中, 活性炭比表面积大、价格低廉, 成为超级电容器的首选电极材料。但是, 普通活性炭的孔隙大多为 2 nm 以下的微孔, 其表面利用率低, 大电流性能也不很理想。介孔炭材料富含孔径较大的介孔 ($2 \sim 50 \text{ nm}$), 其孔径尺寸有利于电解液浸润, 其表面利用率高, 功率性能突出^[2-3]。以 MCM41, SBA15 等介孔硅分子筛作模板, 可制备出富含介孔的炭材料, 其于超级电容器的应用已有不少报道^[4-6]。但模板剂的价格昂贵, 硅的去除要用到强腐蚀性的 HF 操作不便。

本文以可溶于稀盐酸、价格低廉的纳米 CaCO_3 为模板, 以蔗糖为前驱体, 将两者复合、炭化、洗去模板得到富含介孔的炭材料。该法的实质是利用纳米粒子在前驱体中的占位作用造孔, 因此孔径尺寸可控; 使用的纳米 CaCO_3 模板, 可用盐酸方便地去除, 不必用腐蚀性强的 HF 操作方便。将该种炭材料用于超级电容器, 具有特别突出的大电流倍率性

能, 是高功率超级电容器的理想电极材料。

1 实验部分

1.1 介孔炭的制备与结构表征

按质量比 4:6 称取纳米 CaCO_3 ($20 \sim 40 \text{ nm}$) 和蔗糖, 加入去离子水, 充分搅拌使两者分散均匀, 加热使溶剂挥发, 然后于 160°C 固化 6 h 将固化产物放入管式炉中, 在高纯 N_2 气氛保护下升温至 800°C , 恒温炭化 2 h 炭化产物依次用盐酸、去离子水洗涤, 于 120°C 恒温干燥 4 h 后, 得到介孔炭。

以 N_2 为吸附质, 用自动吸附仪 (NOVA1200, Quantachrome Corporation) 测定多孔炭在 77 K 时的吸附等温线, 测定其比表面和孔结构。比表面积 (S_{BET}) 由多点 BET 法计算, 总孔容 (V_t) 由相对压力为 0.99 的液氮吸附量计算。

1.2 电化学性能评价

将磨细的炭粉、乙炔黑和 60% PTFE 乳液按质量比 87:10:3 混合均匀, 调浆, 压制厚度为 $\sim 0.3 \text{ mm}$ 的薄片, 裁取直径为 13 mm 的圆片, 压在泡沫镍集流体上, 真空干燥后用作电极。以 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 作电解液, 将炭电极和聚丙烯隔膜组装成三

明治结构的模拟电容器.

使用电池测试仪 (BT2000, Arbin Instrument Corporation)对模拟电容器恒流充放电测定介孔炭的比电容,改变充放电电流密度评价其大电流性能.循环伏安和交流阻抗测试使用 Solartron 1260 电化学工作站.

2 结果与讨论

2.1 介孔炭的结构表征

以蔗糖为碳源、纳米 CaCO_3 为模板制备的炭材料的 N_2 吸脱附等温线如图 1 所示.依照 IUPAC 分类,该吸脱附等温线属于典型的 IV 型吸脱附等温线,在高相对压力下,吸附量随相对压力增大迅速增加,有特征的滞后环,即属于介孔型炭材料.多点 BET 法计算得到该炭材料的比表面积为 $606 \text{ m}^2/\text{g}$ 总孔容 $0.974 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,其中介孔孔容为 $0.751 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,介孔率达到 77.1%.

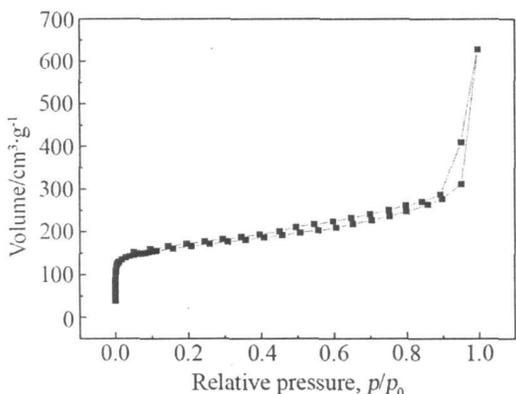


图 1 蔗糖基介孔炭的 N_2 (77K) 吸 脱附等温线
Fig 1 Nitrogen (77K) adsorption/desorption isotherms of the sucrose-based mesoporous carbon

图 2 是制备的介孔炭材料的 TEM 照片.可见,该炭材料中含有丰富的介孔,孔径大小在 10~30 nm 之间,主要集中在 20 nm 左右,孔壁很薄.炭材料的孔径大小与模板剂纳米 CaCO_3 的尺寸相近,表明该材料的孔隙是洗去纳米 CaCO_3 模板而留下的.

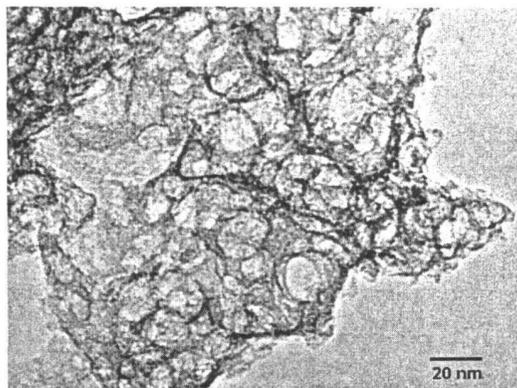


图 2 蔗糖基介孔炭的透射电镜照片
Fig 2 TEM image of the sucrose-based mesoporous carbon

2.2 蔗糖基介孔炭的电化学电容性能

图 3 给出蔗糖基介孔炭在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 电解液中的恒流充放电曲线.如图在 50 mA/g 的电流密度下,电压~时间曲线呈完美的线性形状,表明其典型的双电层电容特性.根据模拟电容器在 50 mA/g 电流密度下的放电容量,计算蔗糖基介孔炭的比电容为 125 F/g 电流密度增大到 5000 mA/g 充放电曲线依然保持着良好的线性形状,表明所制备的介孔炭材料具有非常优异的快速充放电能力.充放电瞬间的电压突变几乎观察不到,表明其内阻较小.

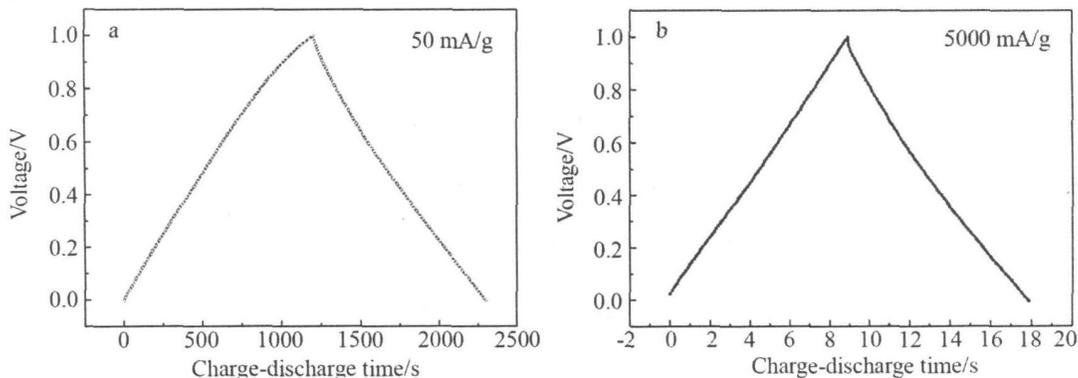


图 3 蔗糖基介孔炭在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 电解液中的充放电曲线
Fig 3 Charge-discharge curves of the sucrose-based mesoporous carbon in $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ aqueous electrolyte

图 4 是蔗糖基介孔炭在不同扫速的循环伏安曲线。2 mV/s 扫速下的 CV 曲线呈对称的矩形形状,表明其双电层电容特征。对于电容炭来说,增大扫速由于极化循环伏安曲线通常会发生变形。图 4 表明,扫描速率增大到 100 mV/s 介孔炭的 CV 曲线也仍然呈现良好的矩形形状;扫速增至 500 mV/s CV 曲线也仍然呈现矩形,这再次证实了蔗糖基介孔炭的优异倍率性能。炭电极的比电容也可由循环伏安曲线按照公式 $C = i/v$ 计算,其中 C 为电容, i 为电流, v 为扫速。在 2 mV/s 扫速下,介孔炭的比电容为 117 F/g 随扫描速率增大,介孔炭的比电容缓慢降低,在 500 mV/s 的高扫速下,其比电容还保持有 104 F/g 是 2 mV/s 下的 88.9%,这是一个非常有吸引力的值。

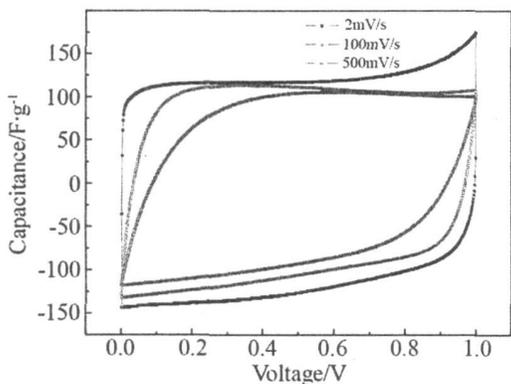


图 4 蔗糖基介孔炭在 $6\text{ mol}\cdot\text{ L}^{-1}$ KOH 电解液中的循环伏安曲线

Fig 4 Cyclic voltammograms of the sucrose-based mesoporous carbon in $6\text{ mol}\cdot\text{ L}^{-1}$ KOH aqueous electrolyte

蔗糖基介孔炭的交流阻抗曲线如图 5 所示,由高频下的半圆和低频下垂直于实轴的直线两部分组成。低频下垂直于实轴的直线是双电层电容的特征。没有观察到中频区由于浓差极化引起的 45° 斜线,这表明电极过程不受离子在孔内的扩散控制^[7],这是因为该炭材料的孔径很大,离子可自由进出孔。

大电流性能是电容炭的关键指标之一。在大电流密度下,测定模拟电容器蔗糖基介孔炭材料比容量,并在相同条件下测定了日本可乐丽生产的商业电容炭 YP15 的大电流性能与之比较,结果见图 6。YP15 在 50 mA/g 电流密度下的比电容为 155 F/g,高于介孔炭样品 (125 F/g)。但随着电流

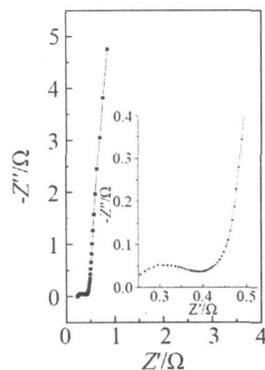


图 5 蔗糖基介孔炭在 $6\text{ mol}\cdot\text{ L}^{-1}$ KOH 电解液中的交流阻抗曲线

Fig 5 Nyquist plots of the sucrose-based mesoporous carbon in $6\text{ mol}\cdot\text{ L}^{-1}$ KOH aqueous electrolyte

密度增大,YP15 的容量降低较快,10 000 mA/g 电流密度下容量降至 71 F/g 20 000 mA/g 电流密度下容量仅为 20 F/g 相比之下,采用纳米 CaCO_3 模板法制备的介孔炭样品具有特别突出的大电流倍率性能。随电流密度增大,其容量缓慢降低。电流密度由 50 mA/g 增大到 20 000 mA/g (400 倍),介孔炭的比电容还保持有 88 F/g 保持率达到 70.4%,这是普通的活性炭望尘莫及的。蔗糖基介孔炭优异的倍率性能主要归因于其大的孔径尺寸。

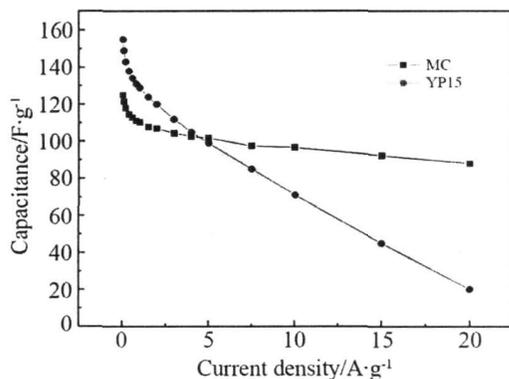


图 6 蔗糖基介孔炭在 $6\text{ mol}\cdot\text{ L}^{-1}$ KOH 电解液中的大电流性能

Fig 6 Rate performances of the sucrose-based mesoporous carbon in $6\text{ mol}\cdot\text{ L}^{-1}$ KOH aqueous electrolyte

3 结 论

以蔗糖为前躯体、纳米 CaCO_3 为模板剂,制备出比表面积 $606\text{ m}^2/\text{g}$ 介孔发达的多孔炭材料。将该炭材料应用于超级电容器,具有特别突出的大电

流倍率性能. 在 500 mV/s 的高扫速下, 蔗糖基介孔炭的 CV 曲线还保持矩形形状. 蔗糖基介孔炭在 50 mA/g 下的比电容达到 125 F/g, 电流密度由 50 mA/g 增大到 20 000 mA/g (400 倍), 比电容还保持有 88 F/g, 保持率高达 70.4%, 表明这类介孔炭材料是一种很有前景的高功率超级电容器炭电极材料.

参考文献 (References):

- [1] Kötza R, Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors [J]. *Electrochim Acta* 2000, 45: 2483-2498.
- [2] Li H Q, Luo J Y, Zhou X F, et al. An ordered mesoporous carbon with short pore length and its electrochemical performances in supercapacitor applications [J]. *Journal of the Electrochemical Society* 2007, 154 (8): A731-A736.
- [3] Li L, Song H, Chen X. Pore characteristics and electrochemical performance of ordered mesoporous carbons for electric double-layer capacitors [J]. *Electrochimica Acta* 2006, 51: 5715-5720.
- [4] Fuertes A B, Lota G, Centeno T A. Templated mesoporous carbons for supercapacitor application [J]. *Electrochimica Acta* 2005, 50: 2799-2805.
- [5] Xing W, Qiao S Z, Ding R G. Superior electric double layer capacitors using ordered mesoporous carbons [J]. *Carbon* 2006, 44: 216-224.
- [6] Alvarez S, Blanco-López M C, Miranda-Ordieres A J. Electrochemical capacitor performance of mesoporous carbons obtained by templating technique [J]. *Carbon* 2005, 43: 855-894.
- [7] Xu B, Wu F, Su Y, et al. Competitive effect of KOH activation on the electrochemical performances of carbon nanotubes for EDLC: balance between porosity and conductivity [J]. *Electrochimica Acta* 2008, 53: 7730-7735.

Mesoporous Carbon for High Power Supercapacitors

XU Bin^{1, 2*}, PENG Lu², WANG Guo-qing², CAO Gao-ping¹, WU Feng², YANG Yu-sheng¹
(1. Research Institute of Chemical Defense Beijing 100083, China; 2. School of Chemical Engineering & the Environment, Beijing Institute of Technology Beijing 100081, China)

Abstract: Mesoporous carbon for supercapacitors was prepared from sucrose using nano-CaCO₃ as template. The microstructure of the carbon was characterized with N₂ adsorption and transmission electron microscopy (TEM) observation. The electrochemical performances were evaluated in 6 mol·L⁻¹ KOH aqueous electrolyte with galvanostatic charge/discharge, cyclic voltammetry, and ac impedance spectroscopy. The sucrose-based mesoporous carbon had a surface area of 606 m²/g and enriched mesopores in the range of 10~30 nm. The mesoporous carbon presented a specific capacitance of 125 F/g at a current density of 50 mA/g and outstanding excellent rate performance. As the current density increased to 20 000 mA/g, its capacitance remained at 88 F/g, much higher than the commercial capacitive carbon, indicating that the mesoporous carbon is a promising electrode material for high power supercapacitors.

Key words: supercapacitor; mesoporous carbon; rate performance